

?S PN=JP 53048086

S1 1 PN=JP 53048086

?T S1/5

1/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 DERWENT INFO LTD. All rts. reserv.

002029634

WPI Acc No: 1978-42678A/197824

Treatment of waste plating liquor contg. trivalent chromium - by sequentially passing through porous filter material, weakly acidic, weakly basic and strongly basic ion exchange resins

Patent Assignee: NIPPON FILTER KK (NIFI-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 53048086	A	19780501				197824 B

Priority Applications (No Type Date): JP 76123185 A 19761014

- Abstract (Basic): JP 53048086 A

Method comprises passing waste water and plating liquor, contg. Cr (III), through a filter tower packed with porous material to adsorb (in)organic substances and obtain a filtrate. The filtrate is then passed through a weakly acid cation exchange resin, a weakly basic anion exchange resin and a strongly basic anion exchange resin, in order.

The resins adsorb chromium chloride, trivalent chromium, chromium complex salt, and other ions and provide purified deionised water which is recycled. Porous packing material and the ion-exchange resins are then regenerated with mineral acid or caustic alkali.

Title Terms: TREAT: WASTE: PLATE: LIQUOR: CONTAIN: TRIVALENT: CHROMIUM;  
SEQUENCE: PASS: THROUGH: POROUS: FILTER: MATERIAL: WEAK: ACIDIC: WEAK;  
BASIC: STRONG: BASIC: ION: EXCHANGE: RESIN

Derwent Class: D15; E31; M11

International Patent Class (Additional): B01J-001/04; C02C-005/08

File Segment: CPI

## 公開特許公報

昭53—48086

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

B 01 J 1/04

B 01 J 1/09

C 02 C 5/08

識別記号

CCW

⑥日本分類

13(7) B 7

13(7) B 701

13(7) A 21

91 C 9

庁内整理番号

6439—4A

6439—4A

6439—4A

7506—46

④公開 昭和53年(1978)5月1日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ 3価クロムめつき工程の廃液又は水洗排水の  
処理方法及び装置

東京都府中市八幡町 3-6-28

⑦出 願 人 日本フィルター株式会社

東京都大田区大森北1丁目1番  
11号

⑧代 理 人 弁理士 中村稔 外 4 名

⑨特 願 昭51—123185

⑩出 願 昭51(1976)10月14日

⑪発 明 者 白石正之

## 明 細 書

1. 発明の名称 3価クロムめつき工程の廃液又  
は水洗排水の処理方法及び装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 3価クロムめつき工程の水洗処理に薬液回収  
槽を設定し、該槽に直列に静止水洗槽を設け、  
この次に回分水洗槽あるいは多段向流水洗槽等  
を設け、前記いずれからの水洗槽より流出する  
廃液又は排水を多孔性充填材を有する樹脂塔に  
直流せしめ、廃液又は排水中のけんだく沈殿物  
質、無機質又は夾雑物を除去し、同時に有機物  
を共処理し、樹脂塔より5〜15μの樹脂を得  
ること；

該樹脂中に依存する塩化クロム、3価クロム、  
クロム錯塩、その他の陽、陰イオンをH型強酸  
性陽イオン交換樹脂、OH型弱塩基性イオン交  
換樹脂、マクロポーラスOH型強塩基性イオン  
交換樹脂の順に直流させて吸着せしめること；  
該各樹脂の組合処理によつて精製される脱イ  
オン水を前記工程の静止水洗槽又は回分水洗槽或

は多段向流水洗槽等に循環させて使用すること；  
及び

前記樹脂塔と各樹脂に吸着された樹脂と陽イ  
オン、陰イオンとを通常の再生剤使用量の2倍量  
以上の再生剤（硫酸又は苛性アルカリ）で洗浄  
脱着分離し、該樹脂と各樹脂とを再生活性化し、  
脱着分離液を陰性中和処理すること；

を特徴とする3価クロムめつき工程の廃液又は  
水洗排水の再利用のための処理方法。

(2) 3価クロムめつき工程の水洗槽において静止  
水洗槽中の洗浄塩濃度がめつき浴塩濃度の1/  
1000以下に維持される様に静止水洗槽の放  
と容積とを設定し、該水洗排水をイオン交換  
処理し脱イオン処理水となし前記工程の水洗槽  
に回収して使用することを特徴とする特許請求  
の範囲第1項に記載の処理方法。

(3) 3価クロムめつき工程の水洗処理において、  
静止水洗槽と多段流出回分水洗槽又は多段向流  
水洗槽とを設け、該各槽より洗浄水が一定量流  
出するようにし、静止水洗槽と前記後続水洗

槽とから流出量が1:2以上になる濃になした後にこれをpH4~9.5の混合排水とに混合することとを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の処理方法。

(4) 3価クロムめつき工程の水洗処理において用いる伊過絡の汚材を硫酸又は苛性アルカリを用いて洗浄再生し、それによつて汚材を活性化することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の処理方法。

(5) マクロポーラスOH型強塩基性イオン交換樹脂の次にマクロポーラスH型弱酸性陽イオン交換樹脂を組合せ3価クロムめつき水洗水中のアンモニウム塩、アルカリ塩類、活性剤等を緩衝イオン交換せしめ高純度の脱イオン精製水を回収することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の処理方法。

### 3. 発明の詳細な説明

削、電導塩、活性

本発明はクロム酸、クロム酸塩、クロム酸塩等を含む3価クロムめつき溶液組成物を使用するめつき工程より流出する廃液又は水洗排水を精製水として回収し前記工程の水洗槽に循環させて再利用する方法及び装置に関するものである。

近年3価クロムめつき浴が多用化され、従来より公害問題を提起して来た6価クロムめつき浴に取つてかわらんとしている。従来法においてはクロムめつき工程、クロム酸処理工程より6価クロムが廃液または排水中に含有されて流出する。この廃液又は排水の処分のために従来より次亜硫酸塩を使用し硫酸性条件下で還元し硫酸クロム塩となし、次に苛性アルカリを添加して水酸化クロムの沈殿を生成せしめてこれを汚去し、水酸化クロムスラッジとに処分して来た。しかし経済的にも多量の薬剤と共にばう大なスラッジを回収しなければならず回収したクロム酸と同等の扱いをしなければならないスラッジの処置に問題があり、二次公害を行さないとも云い得ない。

この様な状況下において低毒低公害性の3価クロムめつき浴が開発され、めつき処理操作の安定化とクロムめつき品の実用性との両立が図られつつある。このことによつてめつき工程より排出される3価クロムめつき廃液又は排水は有害、高公害性の6価クロムを一切含有していないから処理が簡単で経済的であるとされた。なるほど6価のクロムが含まれていないため還元が不用であるし、その廃液又は排水は中和処理後のスラッジ除去のみでよく、3価クロム濃度は6価クロム濃度を対象としたときの全クロム濃度の5~7分の1と減少しているからスラッジの量が少いので取扱しやすい。しかしながら本発明者らがこの3価クロムめつき浴組成物を調べた範囲ではクロムイオン(金属としての)、酸化剤、電導塩、活性剤等が含有されているので、当然3価クロムめつき工程よりの廃液、排水にも前記物質が微量ながら含有されている。そこで一つの案として3価クロムめつき工程からの排水について通常の中和処理を行つたところ3価クロムは同時に含有されている酸化剤と

反応して強力酸化剤であるクロム酸塩を生成していた。しかもこのものは簡単に分解せずに中和後も存在していることが判つた。これでは処理水を河川等に簡単に放流出来ないばかりかクロム酸塩を分解しなければならない。該塩に就いての分解処理を実施したところ、中和処理前にpH値4~9.5の範囲で弱酸から弱アルカリ域に3価クロム排水を維持せしめると排水中の3価クロムないし酸化剤或はクロム酸塩が分解して白濁コロイド状沈殿物を形成することが8時間経過後の時点から認められた。この状態の排水をさらに苛性アルカリを添加しつゝpH10以上の強アルカリ域でpH調整しながら中和すると分解し、残存クロム量はトータルで0.5ppm以下になり得る。しかしこのための処理時間として約2時間を要した。このことによつて3価クロム使用はめつき排水処理の問題を解決したかにみえたが、めつき工程より水洗排水は連続して流出してくるので処理間として長時間を必要とする処理方法は不適としなければならない。その理由は長時間を要する処理時

には流出排水を処理時間内だけ貯留せしめる槽を設け回分処理しなければならない点にあり従つて設置としての設置面積を広くすることを必要とするばかりか割高な設備費を必要とする。さらに排水は無害化されて放流されるので再利用等のメリットを有しなくなる。

本発明はかような欠点を解決し、しかもイオン交換法を用いて3価クロムめつき排水中のクロム酸、クロム塩、錯化剤、電導塩、界面活性剤等を吸着濃縮分離し、脱イオン精製水を元の工程である静止水洗槽と回分水洗槽或は回分又は連続の多段同流水洗槽に回収して再利用すると共にイオン交換樹脂に吸着濃縮された3価クロム、クロム塩、クロム錯塩、その他の錯、陰イオンは硫酸、又は苛性アルカリの再生剤で脱着分離せしめ、該溶液をイオン交換樹脂再生毎に貯留し、回分除毒中和するるので前記の分解反応時間に長時処理を要したとしても目的とする3価クロムめつき排水の無害、無公害化が達成出来るし、実質的にめつき工程より流出する廃液又は排水の量の95～

98%が再利用水として循環回収され、一方、イオン交換で濃縮された溶液として2～3%の量が回分除毒中和液になるので経済的にも技術的にも効果が極めて高い。本発明者はかような点を考慮して、水の回収、再利用する過程を検索し、3価クロムめつき廃液及び排水の組成上の特殊性とその処理法を突き突き、回収処理条件に合致することに着目し、これの回収、再利用するための一連の工程を開発したものである。

**実施例** 以下に本発明の一実施例について図面と共に作用構成と特徴とを説明する。図面において1はめつき処理主槽としての3価クロムめつき浴槽、2は主槽より被めつき物に付着してくみだされるめつき液の薬液回収槽、3は静止状態で水洗を行う静止水洗槽、4は多段回分又は多段同流水洗槽である。水洗槽3からは流量調整弁201を介して導管路101、水洗槽4からは流量調整弁202を介して導管路102が導管路103に接続され、弁203を介してポンプ5の吸込み管104'に接続されているか又は水洗排水受槽7を設け、槽

3と槽4とからの排水を弁204と導管路104とにより該受槽に一旦貯留させてから、導管路105と弁205及び吸込み管104'を経てポンプ5に導入するようにしても良い。かくして水洗排水はポンプ5により導管路301を経て浮過塔、好ましくは多孔性ヒドロアースラットを浮材として用いた浮過塔6-1を通り、導管路302によりH型強酸性陽イオン交換塔(好ましくはマクロポラスH型樹脂が良い)6-2に導入され、次に導管路303を通りOH型弱塩基性陰イオン交換樹脂塔(好ましくはマクロポラスOH型樹脂が良い)6-3へ導入され、さらに導管路304を経てマクロポラスOH型強塩基性陰イオン交換樹脂塔6-4に導入される。かくして塔6-4の出力より脱イオン精製水が弁206と導管路305とにより流量調整弁207、208、208'を経て前記槽3、4に注入され、かようにして閉塞循環管路を形成している。Mは精製水純度監視計器とその検出端とである。該塔6-1及び6-2には浮材と樹脂との再生のための再生

剤(HCl)槽7-1と、導管701及び弁209、210とが、塔6-3及び6-4には樹脂再生剤NaOH槽7-2と導管702と弁211、212とが接続されている。さらに前記各塔の浮材が目詰まりを起した際に、或は樹脂がイオン吸着飽和した際に再生剤により脱着再生し、そのとき流出する溶液の排出管401、402、403、404が設置され、溶液は導管路405を経て溶液余毒中和処理槽8に導入される。該槽8にて薬品槽8-1、8-2より除毒中和剤(苛性アルカリ)、pH値調整剤(硫酸)を添加する。除毒中和処理が完了した後槽8の全量を蒸発乾固装置9に導入し水分の完全蒸発を行い被処理水中の水酸化物並びにコロイド性夾雑物を乾燥して粉状又は細粒物となしたスラッジとして回収(10)する。この回収スラッジは、再利用のための別工程11に投出される。ここで装置9にて蒸発した水蒸気をコンデンサー(図示せず)によつて凝縮させ、凝縮水を得ることも出来る。この凝縮水は槽7に貯留し再処理されて精製水として回収し得る。本

発明の上記の構成によつて3価クロムめつき排水の完全閉塞化された処理がなされるがこれは本発明の特徴の一つである。

めつき処理主槽1には3価クロムめつき液が充填されており、その組成を例示すればCr（金属として）15～50g/l、錯化剤70～330ml/l浴、活性剤1～12ml/l、電導塩200～300g/lの範囲で溶液が作成されていて浴pH値は2～3.5の範囲に管理されている。3価クロムめつき浴槽1での処理後のめつきに付着しためつき溶液を回収する目的の水洗を行う薬液回収槽についてはそこに汲出される浴成分と酸とによつて回収槽内の液のpH値が4～5.5になる様に管理し、次設の静止水洗槽中の液のpH値が6～8になる様に管理する。このことは本発明の一特徴でもあるがpH調整剤を用いずに後述するイオン交換樹脂塔の組合せ順によつて処理されると脱イオン精製水のpH値が8～9.5となることを知つた。この精製水を槽3、4に添加することによつて、水洗作業が少くとも連続に5時間以上行な

われても3価クロムめつき浴槽中の液のpH値が2～3.5なるにもかかわらず回収精製水の再利用のみによつて予備的な中和処理がなされ得ることが発明者<sup>1</sup>によつて見いだされた。さらに浴槽1から水洗槽2、3に汲出される3価クロムめつき浴液中の3価クロム、クロム錯塩、強錯化物等が極めて緩慢な化学反応を起しつつ、白濁化して沈降性物質を生成しはじめる。これと共に静止水洗槽中の浴量が水洗水中へ移行し累積する濃度がもとの浴濃度の1/1000以下に希薄化される様にし水洗することが後述のイオン交換処理のために顕著な有利性を有することを発明者<sup>1</sup>は見出した。この条件は上述のpH値範囲を維持させるものでもある。又静止水洗槽の後段に多段連続向流水洗槽4を設けて設けて水洗を行い、槽4より流出する水洗排水と静止水洗排水とが1:2の割合で混合される様に調整すれば前記と同様の予備的な中和処理が維持出来ることも本発明者<sup>1</sup>によつて見いだされた。

以上の様に各水洗槽3、4からの流出する水洗排

出水（pH値4～9.5）を浮かし、沈降物質、無機性夾雑物を浮去し、さらに有機物質を共浮（但し「共浮」とはコロイダルな有機物質と無機物質或は微粒子の夾雑物とが共存する溶液から或る物質を浮かしによつて浮去するときに、単独で浮過されるならば浮去されずに浮材を通過してしまう害の物質が同時に浮去される現象、つまり浮材表面又は多孔路を形成する物質に同時に架橋して主浮過物の中に包蔵されるか又は共に付着する現象をいう。吸着能力がない浮材においてもこの現象がみられる。又、イオン結合しているといえるものでもない。）処理し、5～15μmの大きさ<sup>2</sup>粒子を捕捉した浮過清度の浮液となし、これをイオン交換塔列6-2、6-3、6-4の順に直流せしめた。この結果を下表に示す。

実験-1として静止水洗槽よりの排水の希釈度が浴液に対して約2000倍、3価クロム濃度8.25ppm、pH6、電導度296μV/cmのものを空過速度SV=20でマクロポラス型H型強酸性陽イオン交換樹脂100ml、マクロポラス

型OH型弱塩基性イオン交換樹脂100ml及びマクロポラス型OH型強塩基性イオン交換樹脂100mlの各交換塔の順で設塔列に通液して第1段の結果を得た。かようにして脱イオン水を水洗水槽に再利用回収した。

第 1 表

溶液量 ℓ	塔(6-2)後の処理水		塔(6-3)後の処理水		塔(6-4)後の処理水	
	Cr <sup>T</sup> (ppm)	e <sub>g</sub> /m <sup>2</sup>	電導度(μV/cm)	Cr <sup>T</sup> (ppm)	電導度(μV/cm)	pH
1	-	-	-	-	27.5	8
3	1.05	2.1	-	0.05	19.5	8.5
6	0.85	2.1	-	痕跡	18.5	8
9	1.1	2.1	-	0.15	18.0	9
12	-	-	-	-	18.5	8.5

(注) Tはトータル(全)クロムを意味する記号である。

第 2 表

溶液量 ℓ	Cr <sup>T</sup> (ppm)	e <sub>g</sub> /m <sup>2</sup>	電導度(μV/cm)	Cr <sup>T</sup> (ppm)	pH
3	4.45	4.0	40.5	0	8
4	-	-	41.0	0	8
5	-	-	50.2	0	8.7
6	4.05	4.0	50.0	1.95	9

実験-2として前記と同様のイオン交換樹脂塔列を使用し水洗排水の希釈度が約1000倍になるように調整し3価クロムめつき浴液濃度18.5 ppmを含有し、pH6.23、電導度585 μV/cmの排水を処理して第2表の結果を得た。かようにして脱イオン水を前回と同様に水洗水槽に再利用回収した。

以上の結果より本発明方法を実施した場合の水洗排水の希釈Cr<sup>T</sup>濃度とイオン濃度との関係から調整水を回収するに当り、6-2塔におけるCr<sup>3+</sup>の飽和までに吸着される量はCr<sup>3+</sup>の6-3塔への漏れを考えに入れず、イオン交換樹脂1ℓに吸着するCr<sup>3+</sup>量としては

$$0.93 \text{ e}_g/\ell\text{-R} \times \frac{18.59}{4 \text{ e}_g} = 4.38/\ell\text{-R}$$

であつた。さらに3価クロムめつき排水中のCr<sup>3+</sup>の安定度は、濃度及びpH等により影響を受けることが判明した。

又排水中並びに各イオン交換塔内の樹脂層を貫流している被処理水の中の陽イオンおよび陰イオン錯体の平衡状態が異なるため、6-2塔より陰イオン錯体化合物へCrが移行した状態で通過し、6-3塔又は6-4塔にて吸着が完全になされることが判明した。

更に浴に加えられる錯化剤として脂肪族カルボン酸、アンモニウム塩等が排水中に残存している場合にCr<sup>3+</sup>は陽イオンから陰イオン錯化物に移行

して見ても  $\text{Cr}^{3+}$  として全て取扱うことが出来ない故に界面活性剤に対しても極めて耐性であつて  $\text{Cr}^{3+}$  を脱着し得るマクロポーラス型強塩基性陰イオン交換樹脂ではじめて  $\text{Cr}$  陰イオン錯化物を吸着分解し得ることが判明した。又3価クロムめつき浴においては緩衝剤としてのホウ酸並びに  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$  の反応を防止する酸化防止剤等も含まれる故にこれらは前記と同様に6-4塔にて吸着処理される。

これらの諸効果は本発明の特徴を形成するけれどももう一つの本発明の特徴は塩基としてアルカリ塩類を含む故にアルカリ塩を選択的に緩衝吸着(ただし、緩衝吸着とは次のことを意味する。すなわち溶液に酸または塩基を加えた場合に起る水素イオン濃度の変化を小さくする作用と同様の現象をイオン交換通過溶液中のイオンとイオン交換樹脂に吸着しているイオンとで生起せしめる実質的には水素イオン濃度の変化を小さくすることが出来るので緩衝イオン交換と称し、特に弱酸性イオン交換の場合にイオン交換樹脂塔を用いて水

処理するときに通過交換すべき溶液が固相である樹脂床に接するところではこの樹脂床が緩衝作用をするが、これはその固相である樹脂が通過溶液中の酸-塩基平衡の支配成分のうちのあるものを吸着したり放出するものであり、この現象を緩衝吸着と称する)して高純度脱塩水を精製してpH値を7位に上げ水洗効果を向上せしめる。水洗排水を事前に予備中和する条件としてpH7以下に水洗排水を維持する。イオン交換処理をする場合等においては6-4塔に後設してマクロポーラス型H型弱酸性陽イオン交換樹脂塔を設ける。

実験-3として実験-1、実験-2の通水後、各イオン交換塔の脱着溶離処理として塔6-2にはHClを使用し、その量を再生剤必要量として理論量の2倍以上とし、塔6-3と6-4にはNaOHを使用し、その量を再生剤必要量として理論量の2倍以上として脱着再生処理を行い下記の結果を得た。

(1) 実験-1後の脱着再生処理時に溶離した溶液のトータルCrとしての分析値は;

塔6-2  $52.5 \text{ ppm} \times 1000 \text{ ml} = 52.5 \text{ mg}$   
 塔6-3  $7.05 \text{ ppm} \times 1000 \text{ ml} = 7.05 \text{ mg}$   
 塔6-4 0

の結果となつた。さらに、

(2) 実験-2後の脱着再生処理時に溶離した溶液のトータルCrとしての分析値は;

塔6-2  $57.75 \text{ ppm} \times 1000 \text{ ml} = 57.75 \text{ mg}$   
 塔6-3  $9.0 \text{ ppm} \times 1000 \text{ ml} = 9.0 \text{ mg}$   
 塔6-4  $0.25 \text{ ppm} \times 1000 \text{ ml} = 0.25 \text{ mg}$

の結果となり、いずれにおいても3価クロムめつき工程よりの特異物濃含有溶液を処理する場合に本発明方法に従つてイオン交換処理すれば極めて効果的である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施態様を示すフローシートである。

- 1 ..... 3価クロムめつき槽;
- 1' ..... 削処理槽;
- 2 ..... 薬液回収槽;
- 3 ..... 停止水洗槽;

4 ..... 多段回分又は多段回流水洗槽;

4' ..... 後処理槽;

5 ..... ポンプ;

6-1 ..... 通過塔;

6-2 ..... 強酸性陽イオン交換塔;

6-3 ..... 弱塩基性陰イオン交換塔;

6-4 ..... 強塩基性陰イオン交換塔;

7 ..... 水洗排水水受槽;

7-1 ..... 塩酸薬品槽;

7-2 ..... 苛性ソーダ薬品槽;

8 ..... 溶離液吸着中和処理槽;

8-1 ..... 硫酸薬品槽;

8-2 ..... 苛性アルカリ薬品槽;

8-3 ..... 減圧槽;

8-4 ..... pH調整制御装置;

9 ..... 蒸発乾固装置;

10 ..... スラッジとして回収する工程;

11 ..... 再利用のための別工程;

101, 102, 103, 104, 105 .....

... 水洗排水導管路;

2 0 1, 2 0 2, 2 0 3, 2 0 4, 2 0 5,  
2 0 6, 2 0 7, 2 0 8, 2 0 8', 2 0 9,  
2 1 0, 2 1 1, 2 1 2 ..... 弁;  
3 0 1, 3 0 2, 3 0 3, 3 0 4, 3 0 5 .....  
..... 導管路;  
4 0 1, 4 0 2, 4 0 3, 4 0 4, 4 0 5 .....  
..... 溶融液導管路;  
M, M' ..... 電導電計。

